

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/021428 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/324
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010934
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-252608 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱住友シリコン株式会社 (SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 裴 昭益 (BAE, So

Ik) [KR/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 中田嘉信 (NAKADA, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 金子 健一 (KANEKO, Kenichi) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP).

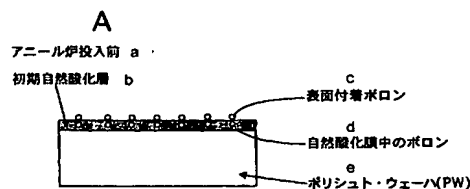
(74) 代理人: 清水 千春, 外 (SHIMIZU, Chiharu et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座8丁目16番13号 中銀・城山ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

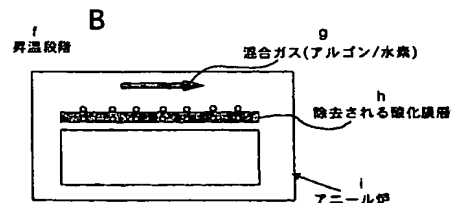
[続葉有]

(54) Title: METHOD OF ELIMINATING BORON CONTAMINATION OF ANNEALED WAFER

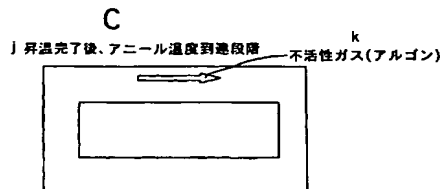
(54) 発明の名称: アニールウェーハのボロン汚染消滅方法



a...BEFORE INTRODUCTION INTO ANNEALING OVEN  
b...INITIAL NATURAL-OXIDATION LAYER  
c...BORON ADHERENT TO SURFACE  
d...BORON IN NATURAL-OXIDATION FILM  
e...POLISHED WAFER (PW)



f...HEATING STAGE  
g...MIXED GAS (ARGON/HYDROGEN)  
h...OXIDATION FILM LAYER TO BE REMOVED  
i...ANNEALING OVEN



j...STAGE OF REACHING ANNEALING TEMPERATURE AFTER COMPLETION OF HEATING  
k...INERT GAS (ARGON)

(57) Abstract: A method by which a silicon wafer is prevented from coming to have an increased boron concentration around the wafer surface through annealing and from having a difference in boron concentration between the surface and the bulk to thereby eliminate the silicon wafer contamination with boron caused by annealing. In the method, a silicon wafer having an oxide film formed by natural oxidation on the surface and having, adherent thereto, boron attributable to the environment or a chemical treatment as a pretreatment for annealing is heated, before annealing, in a mixed-gas atmosphere comprising an inert gas and 5 to 100% hydrogen gas based on the inert gas to remove the natural-oxidation film including boron. Thereafter, the silicon wafer is annealed in an inert-gas atmosphere.

[続葉有]



SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: アニール処理に伴うシリコンウェーハ表面近傍のボロン濃度増加を防止して、ウェーハの表面とバルク中のボロン濃度差を無くすことにより、シリコンウェーハのアニール処理に伴うボロン汚染を消滅させる方法を提供する。この方法は、表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が 5% 乃至 100% である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することからなる。

Rec'd

T/PTC

24 FEB 2004

明 細 書

## アニールウェーハのボロン汚染消滅方法

技 術 分 野

本発明は、アニールウェーハのボロン汚染消滅方法に関する。更に詳しくは、ウェーハ表面の電気特性の変化によるデバイス（半導体素子）の歩留まり低下の原因である高温アニール処理時のボロン付着物のウェーハ内部への拡散を防ぐために、アニール処理直前に行うウェーハ表面のボロン汚染消滅方法に関する。

背 景 技 術

デバイスの集積度が高くなると、シリコンウェーハ表面近傍の結晶欠陥がデバイスの歩留まりに大きく影響する。それゆえ、結晶欠陥のない高品質シリコンウェーハが求められている。このようなウェーハとして、従来、エピタキシャル成長を用いる方法が一般的であった。近年、シリコンウェーハを不活性ガス雰囲気下で高温処理（アニール処理）し、表面近傍の結晶欠陥を除去したアニールウェーハと呼ばれるウェーハが開発されている。

しかしながらアニール処理の欠点として、以下のことが挙げられる。アニール処理前のウェーハ表面には自然酸化膜が形成されており、さらに、ウェーハが曝される環境或いはアニール処理前に行うウェーハ洗浄のためのケミカル処理に由来するボロン付着物（例えば、 $\text{BF}_3$ や $\text{B}_2\text{O}_3$ 等）が存在している。不活性ガス雰囲気下でのアニール処理に伴い、ボロン付着物はウェーハ内部に拡散し、表面近傍のボロン濃度が増加する。その結果、デバイスのアクティブ領域に近い表面の電気特性が変わ

ってしまい、デバイスの歩留まりが低下する。ウェーハ作成の段階で、ウェーハ表面へのボロンの付着を完全に防ぐのは、事実上、極めて困難であり、ボロン汚染の消滅方法、即ち、アニール処理に伴うウェーハ表面近傍のボロン濃度増加の防止方法が望まれていた。

ウェーハ表面近傍のボロン濃度を一定にし、且つ結晶欠陥を除去するために特開 2002-100634 号公報には、シリコンウェーハに対し、水素ガス含有雰囲気による熱処理を行うことにより、自然酸化膜が除去される前に付着ボロンを除去し、その後不活性ガス雰囲気により熱処理する技術が開示されている。雰囲気中の水素ガス濃度としては、0.1% から爆発下限値である約 4% 以下が好適であるとしている。しかしながら、この技術をもってしてもアニール処理したウェーハ表面のボロン濃度はバルク中の濃度に比べて依然として高くなる傾向があり、必ずしも満足のいくものではなかった。

### 発 明 の 開 示

上述した背景に鑑み、本発明の目的は、ウェーハの表面とバルク中のボロン濃度をほぼ等しくすることができる、ウェーハのアニール処理に伴うボロン汚染の消滅方法を提供することである。

即ち、本発明によるアニールウェーハのボロン汚染消滅方法は、表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が 5% 乃至 100% である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することを特徴とするものである。

前述したように、特開 2002-100634 号公報には、水素ガス含有雰囲気による熱処理を行うことにより、自然酸化膜が除去される前

に付着ボロンを除去し、その後不活性ガス雰囲気により熱処理する技術が開示されているが、水素ガス含有雰囲気中の水素ガス濃度としては、0.1%から爆発下限値である約4%以下が好適であるとしている。これは、熱処理炉の気密性を高めるシール構造や防爆設備を不要とし、常圧炉を使用することを前提としているためである。従って、水素ガス濃度が5%以上のガスに関しては全く検討がなされていない。また、熱処理の温度範囲は900～1100℃であり、これは自然酸化膜のエッチング速度と付着ボロンの気化、飛散との兼ね合いから決まると推論している。

本発明者らは、水素ガス濃度を限定することなく、不活性ガスと水素ガスの混合ガスについて検討を行った結果、水素ガス混合率が5%以上の混合ガス雰囲気下で昇温を行った後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することでウェーハの表面ボロン濃度とバルク中のボロン濃度がほぼ等しくなるという望ましい結果が得られることが分かった。水素ガス混合率が5%より低いと、ウェーハの表面ボロン濃度はバルク中のボロン濃度に比べ極めて高くなり、抵抗率を大きく変化させてしまう。より好ましい水素ガス混合率は、10%乃至30%である。

本発明のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法により、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理を行う過程を表した模式図を図1A～図1Cに示す。図1Aはアニール炉投入前の研磨したポリシュト・ウェーハの断面の模式図である。表面には自然酸化膜が形成され、酸化膜表面及び酸化膜中にボロンが存在している。図1Bはアニール炉投入後の昇温段階である。アルゴンと水素との混合ガス雰囲気下、酸化膜全体が除去されるので、表面及び酸化膜中のボロンが除去される。図1Cは昇温が完了し、アニール温度に到達した段階である。不活性ガス雰囲気下、処理されるウェーハ表面には酸化膜及び

付着ボロンは存在していない。

また、本発明では、混合ガス雰囲気下での昇温時の処理温度を700℃乃至1200℃で行うことができる。

#### 図面の簡単な説明

図1A、図1Bおよび図1Cは、本発明のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法による工程の模式図である。

図2は、本発明のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法を実施するための工程図の一例である。

図3は、実施例1のSR法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

図4は、実施例2のSR法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

図5は、実施例3のSR法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

図6は、実施例4のSR法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

図7は、比較例1のSR法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布である。

図8は、ウェーハ表面ボロン濃度 ( $C_s$ ) とバルク中のボロン濃度 ( $C_B$ ) の比を水素ガス混合率に対応させたグラフである。

図9は、ウェーハ表面ボロン濃度 ( $C_s$ ) とバルク中のボロン濃度 ( $C_B$ ) を各々、水素ガス混合率に対応させてプロットしたグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態について以下に説明する。図2は昇温、アニール処理および付随する工程の温度、ガス組成等のパラメータを経時的に示した工程図の一例である。

図2について説明する。ここでは、不活性ガスとしてアルゴンガスを使用している。まず、700℃でウェーハをアニール炉に投入し、アルゴンガスのみを用いてパージする。次いで所定の比率のアルゴンと水素の混合ガス雰囲気下で、5℃/分の速度で1200℃まで昇温する。その後、アルゴンガスのみの雰囲気とし、1200℃で1時間、アニール処理を行う。-3℃/分で700℃まで降温後、アニール炉からウェーハを取り出す。

以下に、本発明を実施例を挙げて具体的に記述するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

#### [実施例1]

CZ方法により引上成長させたインゴットから切り出して研磨した(100)面方位のポリシュト・ウェーハ(PW)で、抵抗率 $20\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度( $1\text{E}18\ \text{atom}/\text{cm}^3$ )、直径200mmのP型シリコンウェーハを使用した。ウェーハはSC-1(アンモニア、過酸化水素、水の混合液)洗浄を2回行い、塩酸洗浄した後、アニール炉に投入した。このウェーハのクリーンルーム内放置時間は約1週間であり、ウェーハ表面に自然酸化膜が形成され、ボロン付着物が存在する状態で供試されている。図2の工程に従って、アニール処理を行ったが、昇温工程については、アルゴンガスへの水素ガスの混合率5%の混合ガスを用いた。

得られたアニールウェーハにつき、広がり抵抗法(SR法)によりウェーハ表面近傍の深さ方向のボロン濃度および抵抗率の変化を調べた。また、二次イオン質量分析法(SIMS法)によりウェーハ表面近傍の

深さ方向のボロン濃度の変化を調べた。

〔実施例 2〕

アルゴンガスへの水素ガスの混合率 25 % の混合ガスを用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

〔実施例 3〕

アルゴンガスへの水素ガスの混合率 50 % の混合ガスを用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

〔実施例 4〕

水素ガス 100 % を用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

〔比較例 1〕

アルゴンガスへの水素ガスの混合率 1 % の混合ガスを用いて昇温した以外は、実施例 1 と同様にしてアニール処理を行い、得られたアニールウェーハにつき測定を行った。

実施例 1 ～ 4、および比較例 1 の S R 法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布、抵抗率分布を図 3 ～ 図 7 に示す。ウェーハ表面ボロン濃度 ( $C_s$ ) とバルク中のボロン濃度 ( $C_B$ ) の比 ( $C_s/C_B$ ) を水素ガス濃度に対応させたグラフを図 8 に示す。また、 $C_s$  と  $C_B$  を各々、水素ガス混合率に対応させてプロットしたグラフを図 9 に示す。

これらの結果から、昇温時の混合ガス中の水素ガス混合率が 5 % 以上あれば、 $C_s$  と  $C_B$  との間に大きな差はないことが分かった。抵抗率に関しても同様のことが言える。また、図 9 から混合ガス中の水素ガス混合率が 10 乃至 30 % であれば  $C_s$  と  $C_B$  との間に殆ど差がない結果となっており、この範囲が、さらに好ましい水素ガスの混合率の範囲であ



ることが分かる。一方、水素ガス混合率が5%より低いと、 $C_S$ は $C_B$ に比べ極めて高くなり、抵抗率を大きく変化させてしまうことが分かった。このことから、本発明の目的を達成するためには昇温時の混合ガス中の水素ガス混合率は5%以上必要であり、好ましくは10乃至30%であると言える。

実施例1～4、および比較例1のSIMS法で調べたウェーハの深さ方向のボロン濃度分布は、上述のSR法で調べたボロン濃度分布の結果と同じ傾向を示した。また、混合ガス中の水素ガス混合率25%のサンプルがボロン濃度分布が最もフラットであり、好ましいことが分かった。水素ガス混合率50%以上では表面ボロン濃度が減少する傾向にあり、混合ガス中のより好ましい水素ガス混合率は10乃至30%であるとした上述の結果とも一致した。

#### 産業上の利用可能性

以上に述べたように、本発明によれば、表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が5%乃至100%である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することにより、アニールウェーハの表面とバルク中のボロン濃度差が発生しない。その結果、ウェーハ表面の電気特性が変化することが無く、デバイスの歩留まり低下を確実にかつ効果的に防ぐことができる。

## 請求の範囲

1. 表面に自然酸化膜が形成され、さらに環境或いはアニール処理前ケミカル処理に由来するボロンが付着したシリコンウェーハのアニール処理に際して、不活性ガスへの水素ガスの混合率が5%乃至100%である混合ガス雰囲気下で昇温を行い、ボロンを含む自然酸化膜を除去した後、不活性ガス雰囲気下でアニール処理することを特徴とするアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

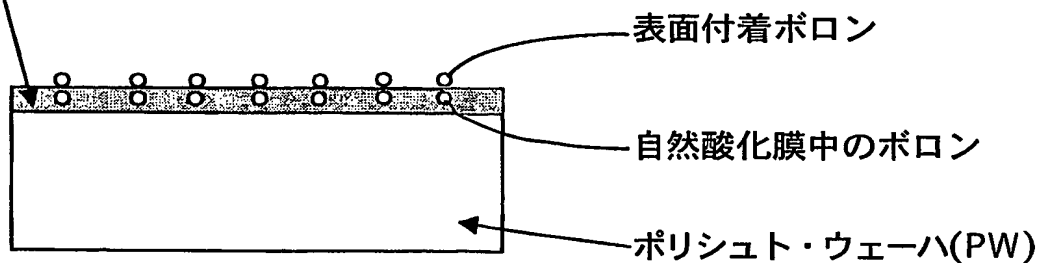
2. 混合ガス雰囲気下での昇温時の処理温度が700乃至1200℃である請求の範囲第1項に記載のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

3. 不活性ガスへの水素ガスの混合率が10%乃至30%である混合ガス雰囲気下で昇温を行う請求の範囲第1項または第2項に記載のアニールウェーハのボロン汚染消滅方法。

# FIG.1 A

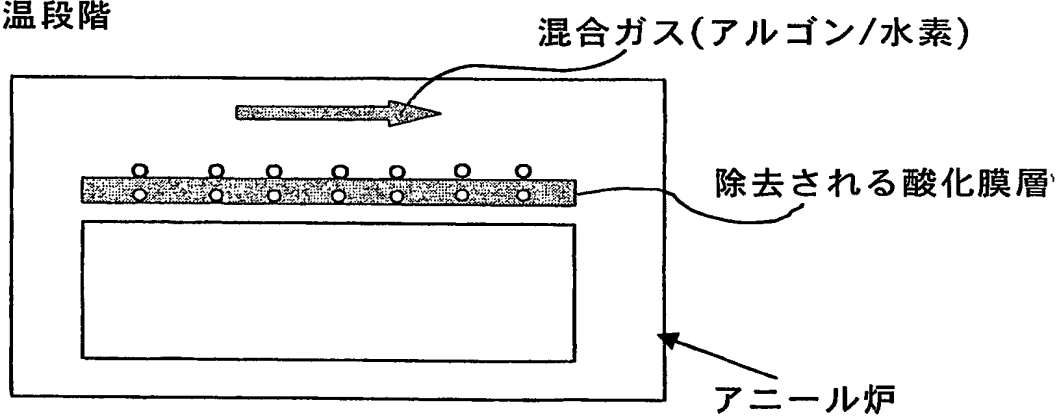
アニール炉投入前

初期自然酸化層



# FIG.1 B

昇温段階



# FIG.1 C

昇温完了後、アニール温度到達段階

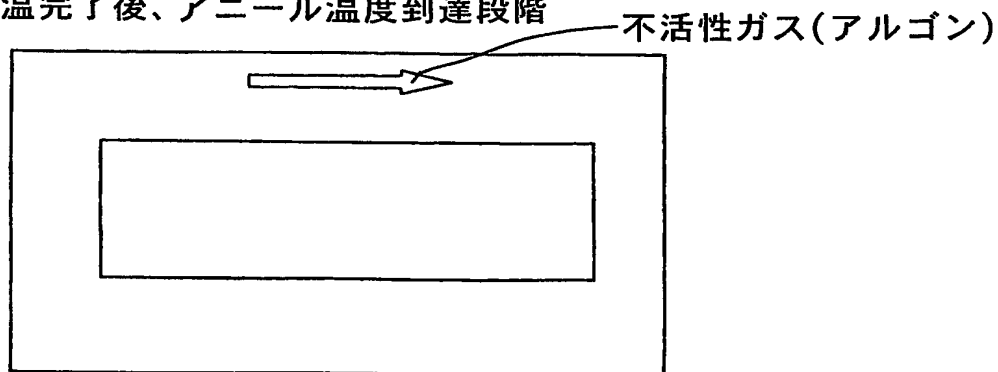


FIG. 2

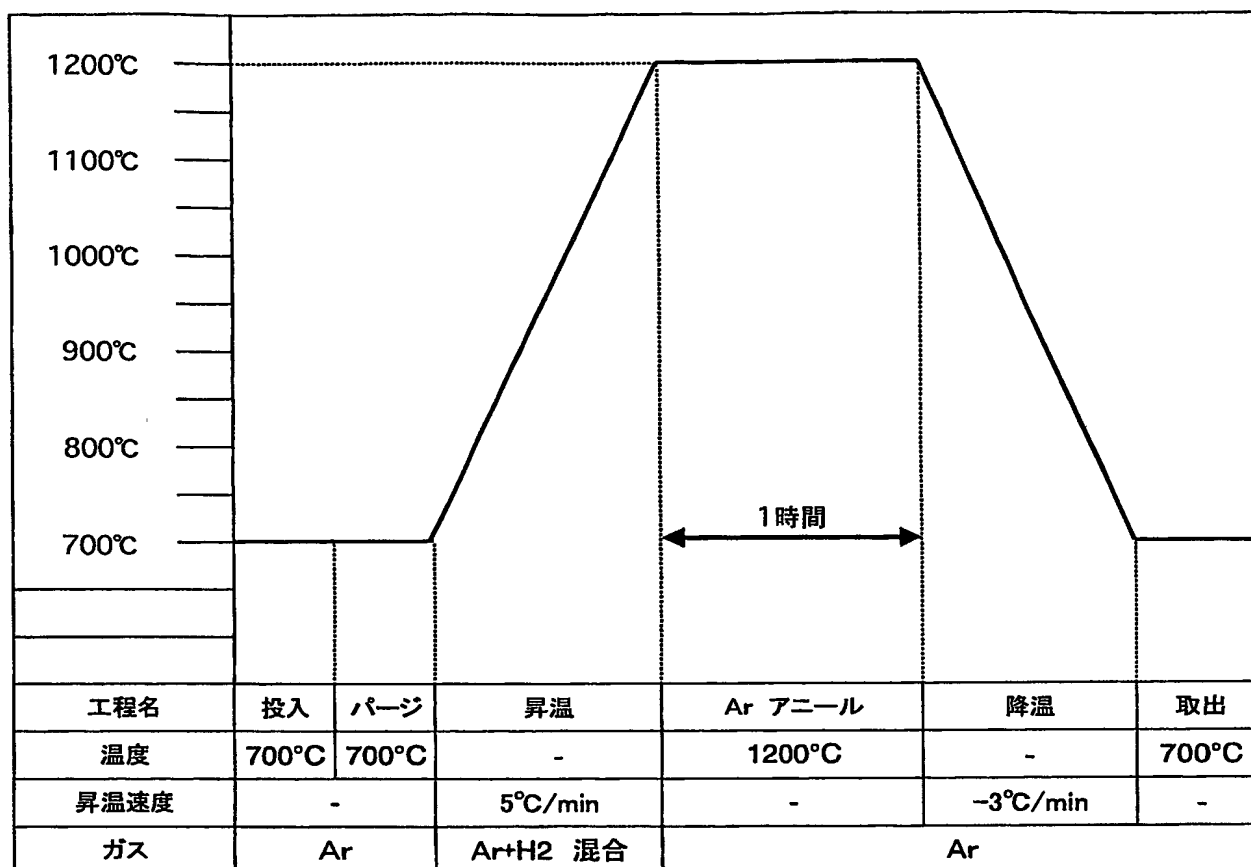


FIG. 3

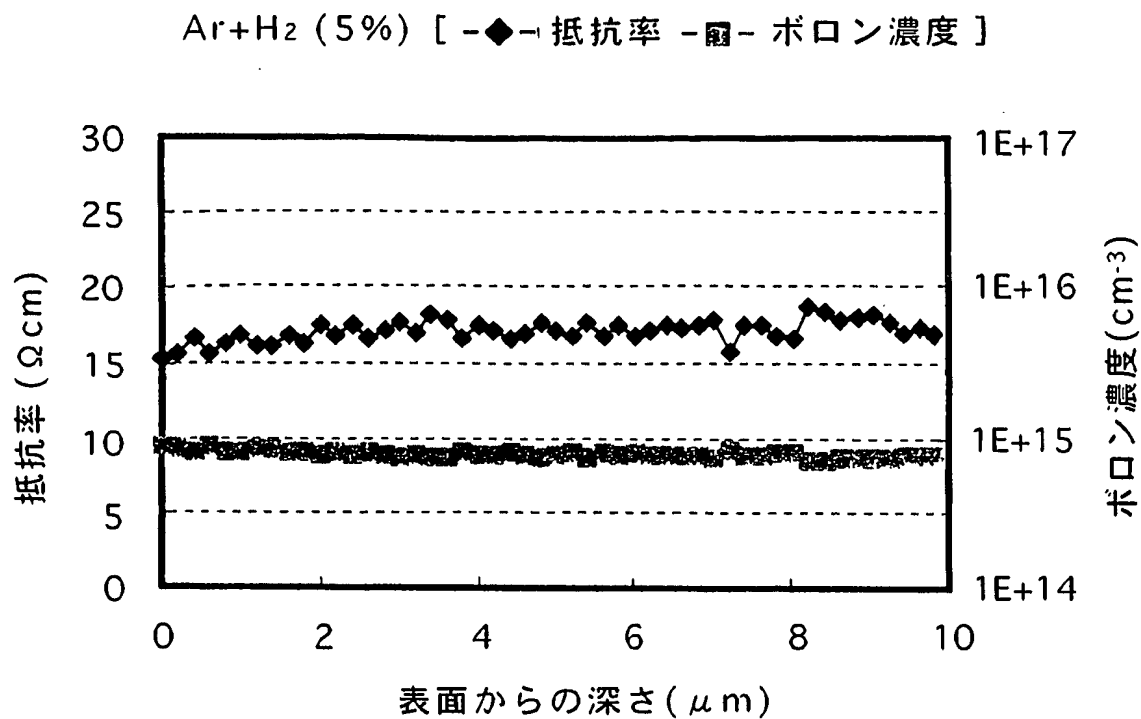


FIG. 4

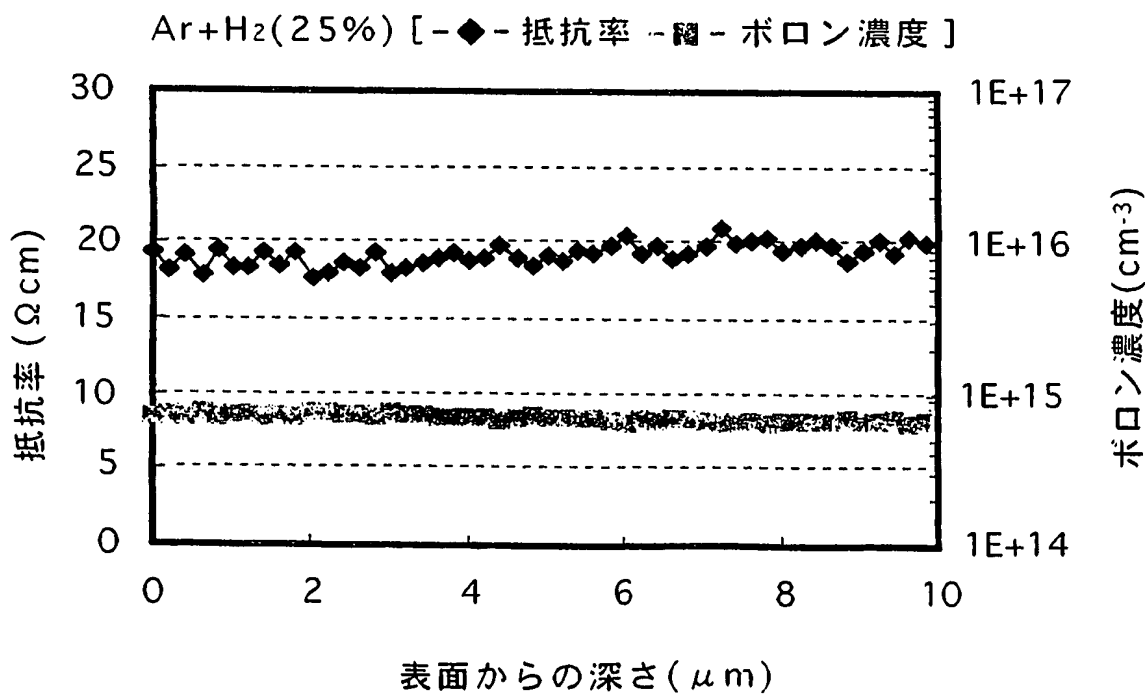


FIG.5

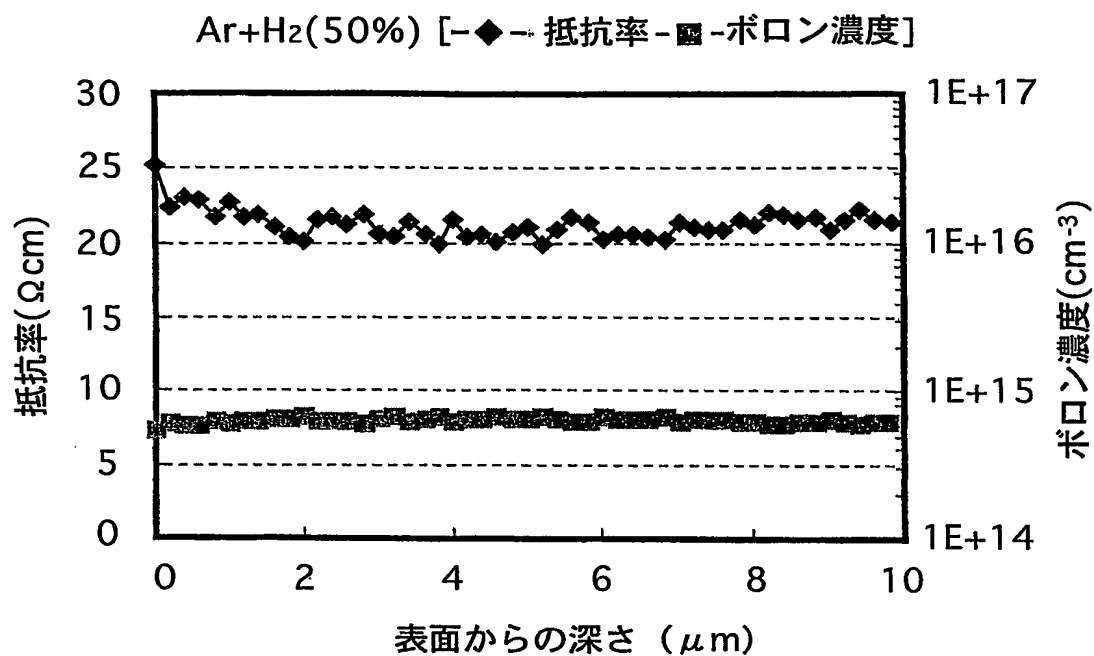


FIG.6

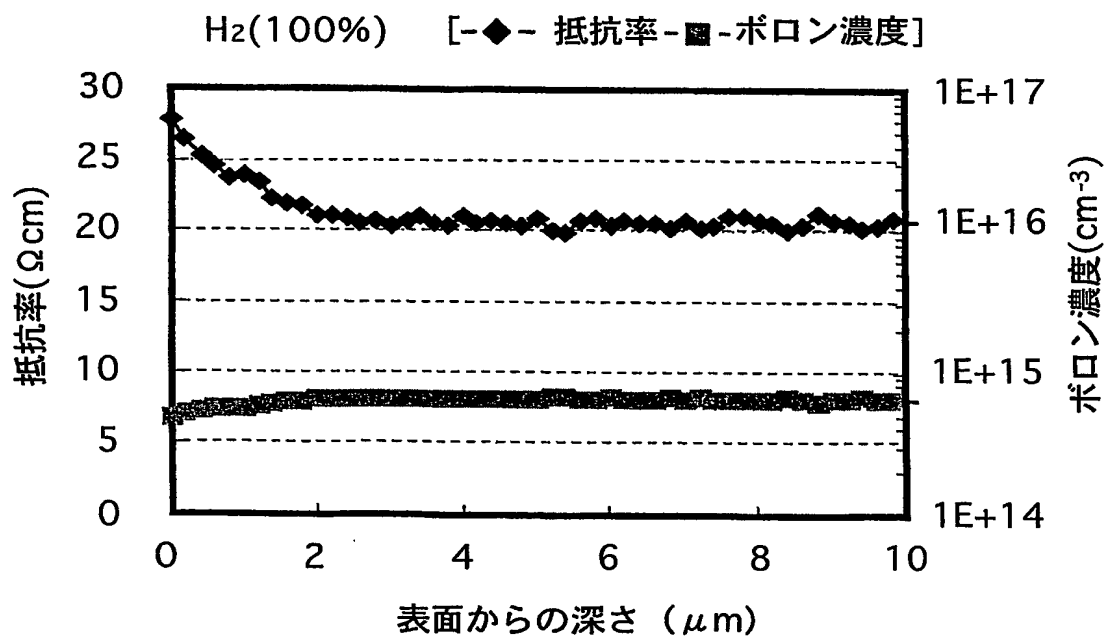


FIG. 7

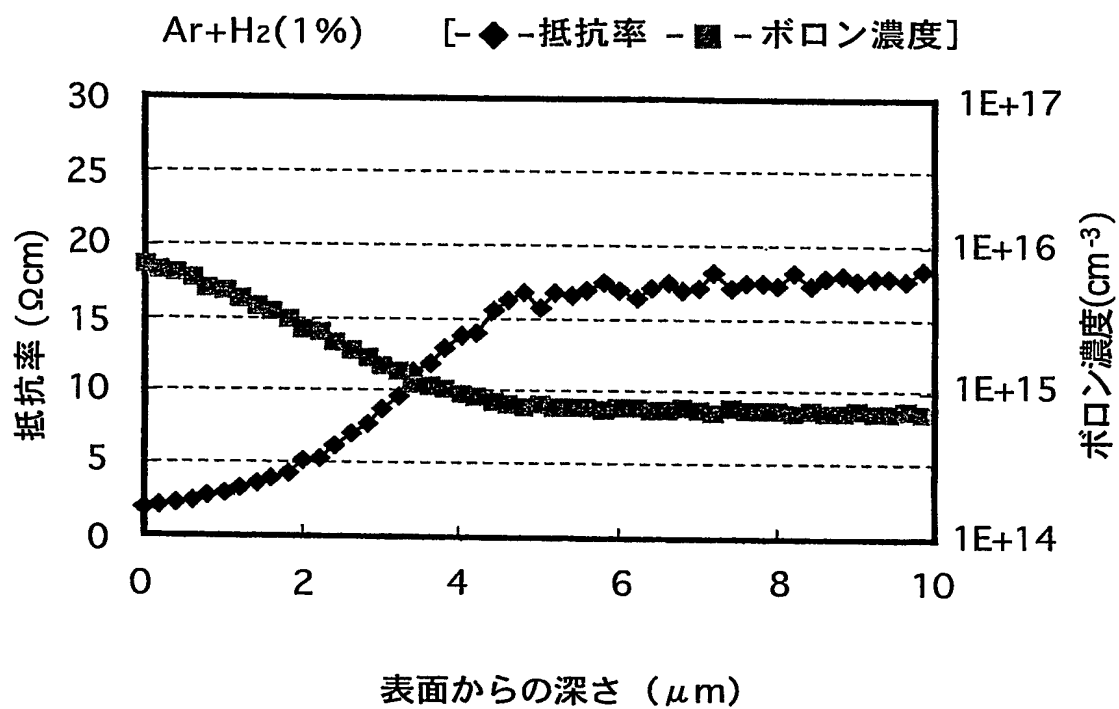


FIG. 8

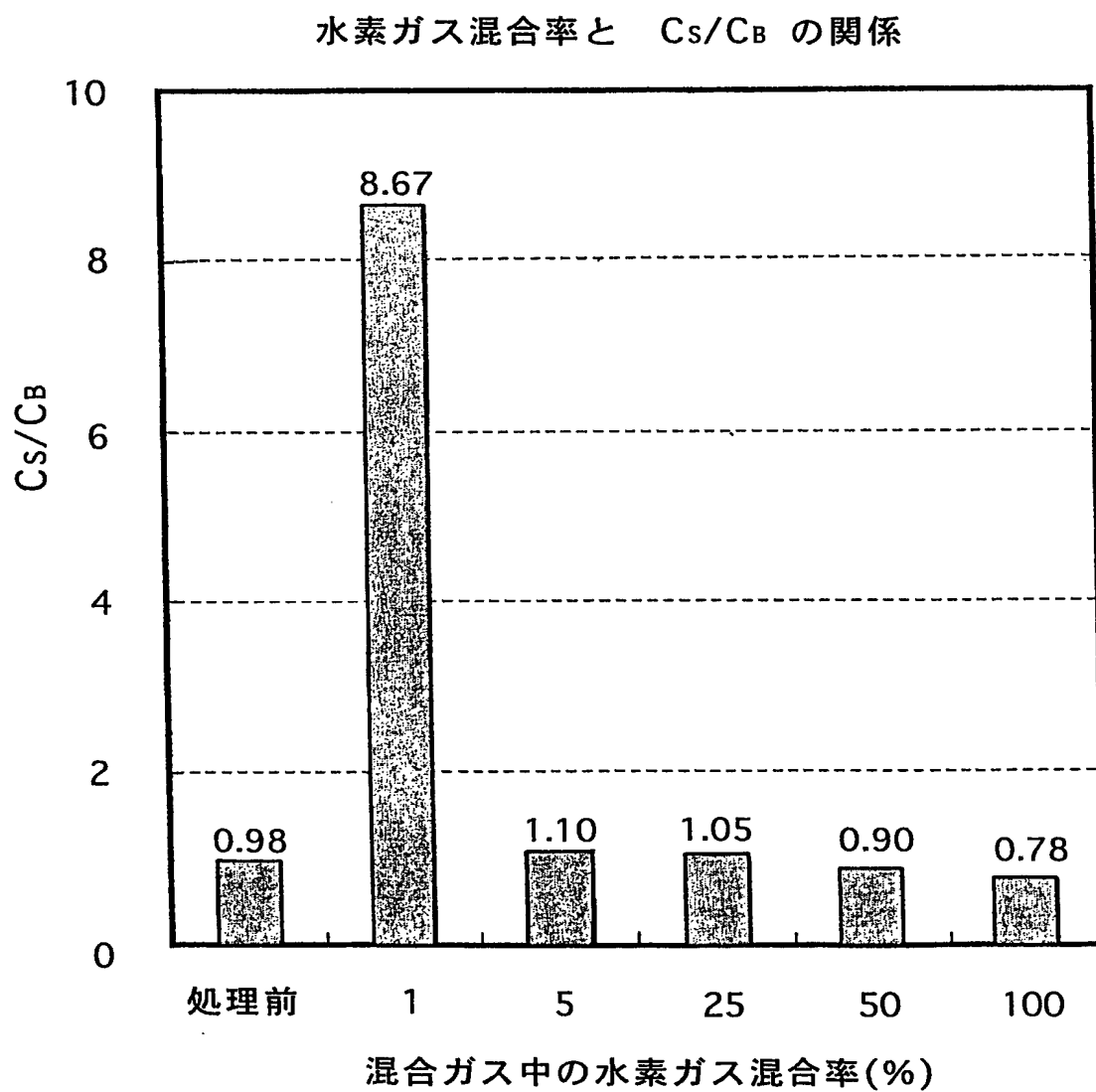
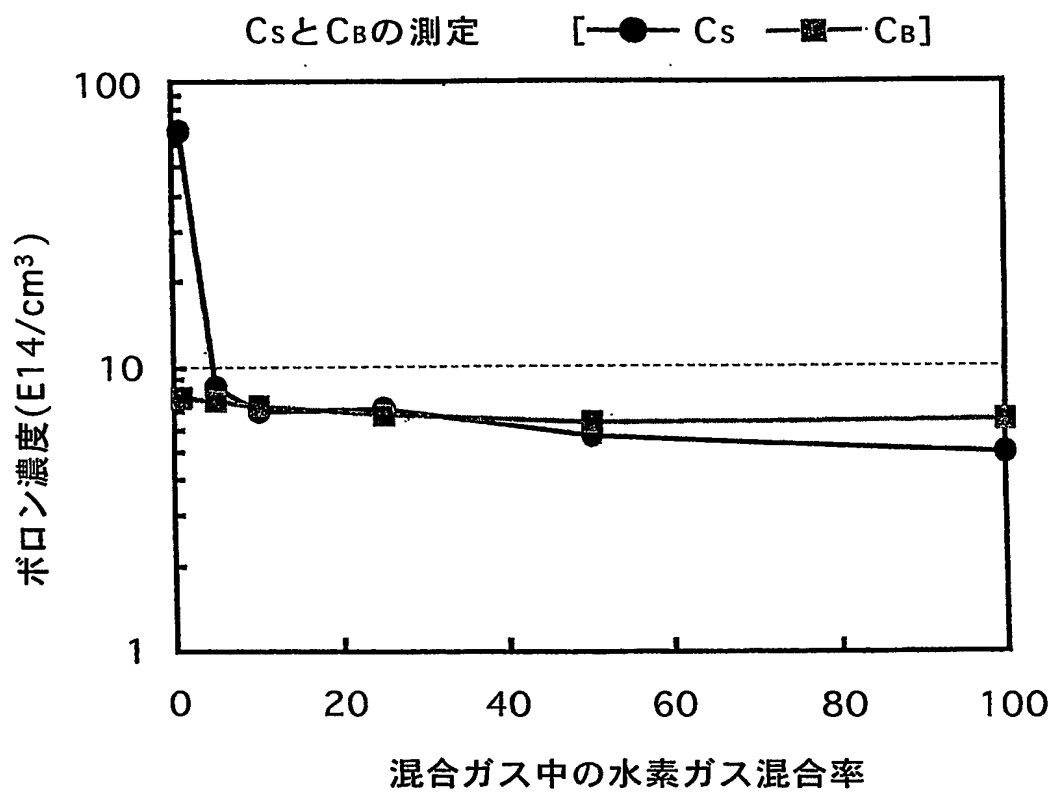




FIG.9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10934

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/324

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/52632 A1 (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 04 July, 2002 (04.07.02), Full text; Figs. 1 to 11 & JP 2002-190478 A Full text; Figs. 1 to 11	1-3
X	JP 2002-100634 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text; Figs. 1 to 4 & EP 1251554 A1 & KR 2002048938 A & US 2002/0173173 A1 & WO 02/25718 A1	1-3
A	JP 2000-58552 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 October, 2003 (27.10.03)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/324

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/52632 A1 (コマツ電子金属株式会社) 2002. 07. 04, 全文, 第1-11図 & JP 2002-190478 A, 全文, 第1-11図	1-3
X	JP 2002-100634 A (信越半導体株式会社) 2002. 04. 05, 全文, 第1-4図 & EP 1251554 A1 & KR 2002048938 A & US 2002/0173173 A1 & WO 02/25718 A1	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

萩原 周治

4 L

9835

電話番号 03-3581-1101 内線 3496

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 0 - 5 8 5 5 2 A (東芝セラミックス株式会社) 2 0 0 0 . 0 2 . 2 5 , 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1 - 3